

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-508031

(43) 公表日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 D 311/78		C 0 7 D 311/78
311/96		311/96
407/04	3 0 7	407/04
C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04
		B
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-515454
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)11月3日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月6日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 1 4 3 2 3
 (87) 国際公開番号 W O 9 6 / 1 4 5 9 6
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)5月17日
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 3 3 3 , 7 0 1
 (32) 優先日 1994年11月3日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 5 4 2 , 9 9 3
 (32) 優先日 1995年10月13日
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

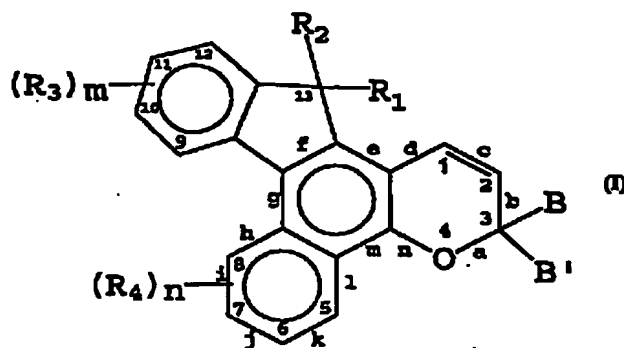
(71) 出願人 ビーピージー・インダストリーズ・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国ペンシルベニア15272、ピッツバーグ、ビーピージー・プレース1番
 (72) 発明者 バン・ゲマート、パリー
 アメリカ合衆国15668ペンシルベニア州マリーズビル、ハイ・ポイント・ドライブ2004番
 (74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規フォトクロミックインデノ縮合ナフトピラン

(57) 【要約】

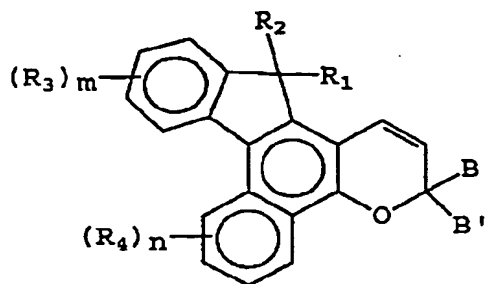
新規フォトクロミックインデノ縮合ナフトピラン化合物であって、その例は、ナフトピランのナフト部分の辺 f に 2、1 位が縮合されている置換または非置換インデノ基、および、ピラン環の 3 位に、ある種の置換基、を有するナフトピラン化合物である。ある種の置換基が、化合物の炭素原子番号 5、6、7、8、9、10、11、12 または 13 番に存在してもよい。これらの化合物は、構造式 (I) によって示すことができる。さらに、そのような化合物を含有または被覆されたポリマー有機ホスト材料も開示される。新規ナフトピラン化合物または、それらと補足的フォトクロミック化合物、例えば、ある種の他のナフトピラン、ベンゾピラン、およびスピロ (インドリン) 型化合物との組み合わせ、を組み込んでいる眼用レンズまたは他のプラスチック透明物のような光学的に透明な物品も開示される。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1. 下記構造式：



[式中：

(a) R_1 および R_2 が一緒になって、オキシ基、酸素原子 2 個およびスピロ炭素原子を含む炭素原子 3 ～ 6 個を有するスピロ複素環式基を形成し、または R_1 および R_2 がそれぞれ、水素、ヒドロキシ、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル、アリル、フェニル、モノ置換フェニル、ベンジル、モノ置換ベンジル、クロロ、フルオロ、基 $-C(O)W$ [式中、 W はヒドロキシ、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、フェニル、モノ置換フェニル、アミノ、モノ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ、またはジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ] であり、または R_1 および R_2 がそれぞれ、基 $-OR_5$ [式中、 R_5 は $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル ($C_1 - C_3$) アルキル、モノ ($C_1 - C_6$) アルキル置換フェニル ($C_1 - C_3$) アルキル、モノ ($C_1 - C_6$) アルコキシ置換フェニル ($C_1 - C_3$) アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ ($C_2 - C_4$) アルキル、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル、モノ ($C_1 - C_4$) アルキル置換 $C_3 - C_7$ シクロアルキル、 $C_1 - C_6$ クロロアルキル、 $C_1 - C_6$ フルオロアルキル、アリル、基 $-CH(R_6)X$ [式中、 R_6 は水素または $C_1 - C_3$ アルキル、 X は CN 、 CF_3 、または $COOR_7$ 、 R_7 は水素または $C_1 - C_3$ アルキル]、または R_5 は基 $-C(O)Y$ [式中、 Y は水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、非置換、モノまたはジ置換アリール基、フェニルまたはナフチル、フェノキシ、モノまたはジ ($C_1 - C_6$) アルキル置換フェノキシ、モノまたはジ ($C_1 - C_6$) アルコキシ置換フェノキシ、アミノ、モノ ($C_1 - C_6$) アルキル]

ルアミノ、ジ (C_1-C_6) アルキルアミノ、フェニルアミノ、モノまたはジ (C_1-C_6) アルキル置換フェニルアミノ、またはモノまたはジ (C_1-C_6) アルコキシ置換フェニルアミノ]] であり、前記フェニル、ベンジルおよびアリール基の置換基はそれぞれ C_1-C_6 アルキルまたは C_1-C_6 アルコキシである；

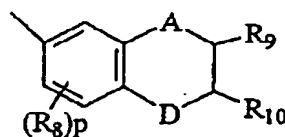
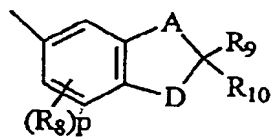
(b) R_3 および R_4 はそれぞれ、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、クロロ、またはフルオロ、ならびに m および n はそれぞれ、0、1、または2の整数である；

(c) B および B' はそれぞれ、

(i) 非置換モノ、ジ、およびトリ置換アリール基、フェニルおよびナフチル；

(ii) 非置換、モノ、およびジ置換芳香族複素環式基ピリジル、フラニル、ベンゾフラン-2-イル、ベンゾフラン-3-イル、チエニル、ベンゾチエン-2-イル、ベンゾチエン-3-イルであって、(c) (i) および (ii) における前記アリールおよび芳香族複素環式置換基は、ヒドロキシ、アミノ、モノ (C_1-C_6) アルキルアミノ、ジ (C_1-C_6) アルキルアミノ、ピペリジノ、モルホリノ、ピリール、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 クロロアルキル、 C_1-C_6 フロロアルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、モノ (C_1-C_6) アルコキシ (C_1-C_4) アルキル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ、クロロおよびフルオロから成る群から選択される；

(iii) 下記構造式：



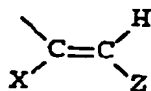
[式中、Aは炭素または酸素、およびDは酸素または置換窒素であり、但し、Dが置換窒素であるとき、Aは炭素であり、窒素置換基は、水素、 C_1-C_6 アルキル、および C_2-C_6 アシルから成る群から選択され；各 R_8 は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、ヒドロキシ、クロロまたはフルオロであり； R_9 および R_{10}]

。はそれぞれ水素または C_1-C_6 アルキルであり； p は 0、1 または 2 の整数である]

によって示される基；

(iv) C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 クロロアルキル、 C_1-C_6 フルオロアルキル、 C_1-C_6 アルコキシ (C_1-C_4) アルキル、 C_3-C_6 シクロアルキル、モノ (C_1-C_6) アルコキシ (C_3-C_6) シクロアルキル、モノ (C_1-C_6) アルキル (C_3-C_6) シクロアルキル、クロロ (C_3-C_6) シクロアルキルおよびフルオロ (C_3-C_6) シクロアルキル；および

(v) 下記構造式：



[式中、X は水素または C_1-C_4 アルキル、および Z は、ナフチル、フェニル、フラニルおよびチエニルから成る群の、非置換、モノ、およびジ置換のものから選択され、各基置換基はそれぞれ、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、フルオロ、またはクロロである]

によって示される基；

から成る群から選択されるか、または

(vi) B および B' が一緒になって、フルオレン-9-イリデン、モノまたはジ置換フルオレン-9-イリデン、あるいは、飽和 C_3-C_{12} スピロ-単環式炭化水素環、飽和 C_7-C_{12} スピロ-二環式炭化水素環、および飽和 C_7-C_{12} スピロ-三環式炭化水素環から成る群から選択されるものを形成し、各フルオレン-9-イリデン置換基は、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、フルオロおよびクロロから成る群から選択される]

で示されるナフトピラン化合物。

2. (a) R_1 および R_2 がそれぞれ、水素、ヒドロキシ、 C_1-C_4 アルキル、 C_3-C_6 シクロアルキル、クロロ、フルオロ、および基 $-OR_3$ [式中、 R_3 は、 C_1-C_3 アルキル、フェニル (C_1-C_2) アルキル、モノ (C_1-C_3) アルキル

置換フェニル (C_1-C_3) アルキル、モノ (C_1-C_3) アルコキシ置換フェニル (C_1-C_3) アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ (C_2-C_4) アルキル、 C_1-C_3 シクロアルキル、 C_1-C_3 フルオロアルキル、基-CH (R_6) X [式中、 R_6 は水素または C_1-C_2 アルキル、および X は CN または COOR₇、 R_7 は水素または C_1-C_2 アルキル]、または R_6 は、基-C(O)Y [式中、Y は水素、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、フェニル、ナフチル、モノ置換アリール基、フェニルまたはナフチル、フェノキシ、モノまたはジ (C_1-C_3) アルキル置換フェノキシ、モノまたはジ (C_1-C_3) アルコキシ置換フェノキシ、モノ (C_1-C_3) アルキルアミノ、フェニルアミノ、モノまたはジ (C_1-C_3) アルキル置換フェニルアミノ、またはモノまたはジ (C_1-C_3) アルコキシ置換フェニルアミノ]]、から成る群から選択され、前記アリール置換基は C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキシである；

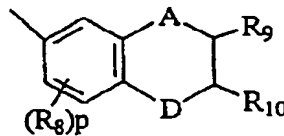
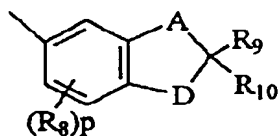
(b) R_3 および R_4 がそれぞれ、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、またはフルオロ、ならびに m および n はそれぞれ 0 または 1 の整数である；

(c) B および B' がそれぞれ、

(i) フェニル、モノ置換フェニル、およびジ置換フェニル；

(ii) 非置換、モノ、およびジ置換芳香族複素環式基フラニル、ベンゾフラン-2-イル、チエニル、およびベンゾチエン-2-イルであって、(c) (i) および (ii) における前記フェニルおよび芳香族複素環式置換基が、ヒドロキシ、アミノ、モノ (C_1-C_3) アルキルアミノ、ジ (C_1-C_3) アルキルアミノ、ピペリジノ、モルホリノ、ピリール、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 クロロアルキル、 C_1-C_3 フルオロアルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、モノ (C_1-C_3) アルコキシ (C_1-C_3) アルキル、フルオロおよびクロロから成る群から選択される；

(iii) 下記構造式：



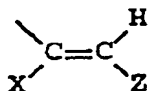
[式中、A は炭素、D は酸素、 R_8 は C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキ

シ、 R_9 および R_{10} はそれぞれ水素または C_1-C_4 アルキル、および p は0または1の整数である]

によって示される基；

(iv) C_1-C_4 アルキル；および

(v) 下記構造式：



[式中、 X は水素またはメチル、および Z はフェニルまたはモノ置換フェニルであり、前記フェニル置換基は、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、およびフルオロである]

によって示される基；

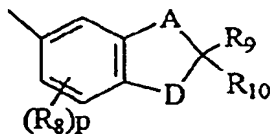
から成る群から選択されるか、または

(vi) B および B' が一緒になって、フルオレン-9-イリデン、モノ置換フルオレン-9-イリデン、または、飽和 C_3-C_8 スピロ-単環式炭化水素環、飽和 C_7-C_{10} スピロ-二環式炭化水素環、および飽和 C_7-C_{10} スピロ-三環式炭化水素環から成る群から選択されるものを形成し、前記フルオレン-9-キシリデン(xylidene)置換基は、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、フルオロおよびクロロから成る群から選択される]

である請求項1に記載のナフトピラン。

3. R_1 および R_2 がそれぞれ、水素、ヒドロキシ、 C_1-C_4 アルキル、または基-OR。[式中、 R_3 は C_1-C_3 アルキル]であり； R_3 および R_4 がそれぞれ、 C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキシであり、 m および n がそれぞれ、0または1の整数であり； B および B' がそれぞれ、フェニル、モノおよびジ置換フェニル、非置換、モノおよびジ置換芳香族複素環式基フラニル、ベンゾフラン-2-イル、チエニル、およびベンゾチエン-2-イルであって、前記フェニルおよび芳香族複素環式置換基がそれぞれ、ヒドロキシ、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、フルオロおよびクロロから成る群から選択されるもの、および

下記構造式：



〔式中、Aは炭素、Dは酸素であり、R₉はC₁－C₃アルキルまたはC₁－C₃アルコキシであり、R₉およびR₁₀はそれぞれ水素またはC₁－C₃アルキルであり、pは0または1の整数である〕

によって示される基、から成る群から選択され；またはBおよびB'が一緒になって、フルオレン－9－イリデン、アダマンチリデン、ボルニリデン、ノルボルニリデン、またはビシクロ（3.3.1）ノナン－9－イリデンを形成する、請求項2に記載のナフトピラン化合物。

4. (a) 3－（4－メトキシフェニル）－3－（3－メチル－4－メトキシフェニル）－13－ヒドロキシ－インデノ〔2,1－f〕ナフト〔1,2－b〕ピラン；

(b) 3,3－ジ（4－メトキシフェニル）－13－ヒドロキシ－13－メチル－インデノ〔2,1－f〕ナフト〔1,2－b〕ピラン；

(c) 3－（4－メトキシフェニル）－3－（2,3－ジヒドロベンゾフル－5－イル）－13－ヒドロキシ－13－メチル－インデノ〔2,1－f〕ナフト〔1,2－b〕ピラン；

(d) 3－（4－メトキシフェニル）－3－（2,3－ジヒドロベンゾフル－5－イル）－13－アセトキシ－6,11－ジメトキシ－13－メチル－インデノ〔2,1－f〕ナフト〔1,2－b〕ピラン；

(e) 3,3－ジ（4－メトキシフェニル）－6,11－ジメチル－13－メトキシ－インデノ〔2,1－f〕ナフト〔1,2－b〕ピラン；

(f) 3,3－ジ（4－メトキシフェニル）－6－メチル－11－フルオロ－13,13－ジエトキシ－インデノ〔2,1－f〕ナフト〔1,2－b〕ピラン；

13,13－ジエトキシ－インデノ〔2,1－f〕ナフト〔1,2－b〕ピラン；

(g) 3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-(1-メチルエチル)-13-ヒドロキシーインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピラン;

(h) 3-(4-メトキシフェニル)-3-(3,4-ジメトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13,13-ジプロピル-インデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピラン; および

(i) 3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-ブチル-13-ヒドロキシーインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピラン;
から成る群から選択されるナフトピラン化合物。

5. ポリマー有機ホスト材料およびフォトクロミック量の請求項1のナフトピラン化合物を含んで成るフォトクロミック物品。

6. ポリマー有機ホスト材料が、ポリ(C₁-C₁₂アルキルメタクリレート)、ポリ(オキシアルキレンジメタクリレート)、ポリ(アルコキシル化フェノールメタクリレート)、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルクロリド)、ポリ(ビニリデンクロリド)、熱可塑性ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ(αメチルスチレン)、コポリ(スチレン-メチルメタクリレート)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、ポリビニルブチラール、および、ポリオール(アリルカーボネート)モノマー、多官能価アクリレートモノマー、多官能価メタクリレートモノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー、エトキシル化ビスフェノールAジメタクリレートモノマー、エチレングリコールビスメタクリレートモノマー、ポリ(エチレングリコール)ビスメタクリレートモノマー、エトキシル化フェノールメタクリレートモノマー、アルコキシル化多価アルコールアクリレートモノマーおよびジアリリデンペンタエリトリールモノマーから成る群のモノマーのポリマー、から成る群から選択され

る、請求項 5 に記載のフォトクロミック物品。

7. ポリマー有機ホスト材料が、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（エチレングリコールビスメタクリレート）、ポリ（エトキシシル化ビスフェノール A ジメタクリレート）、熱可塑性ポリカーボネート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、および、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシシル化フェノールメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマーおよびエトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群のモノマーのポリマー、から成る群から選択される固体透明ポリマーである、請求項 6 に記載のフォトクロミック物品。

8. フォトクロミック化合物が、フォトクロミック物質が組み込まれている、または被覆されている有機ホスト材料の表面 1 平方センチメートル当たり約 0.05 ～ 1.0 ミリグラムの量で存在する、請求項 7 に記載のフォトクロミック物品。

9. 物品がレンズである請求項 8 に記載のフォトクロミック物品。

10. ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（エチレングリコールビスメタクリレート）、ポリ（エトキシシル化ビスフェノール A ジメタクリレート）、熱可塑性ポリカーボネート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、および、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシシル化フェノールメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマーおよびエトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群のモノマーのポリマー、から成る群から選択されるポリマー有機ホスト材料、およびフォトクロミック量の請求項 2 のナフトピラン化合物を含んで成るフォトクロミック物品。

11. ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（エチレングリコールビスメタクリレート）、ポリ（エトキシシル化ビスフェノール A ジメタクリレート）、熱可塑性ポリカーボネート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、および、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）モノマ

一、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマーおよびエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群のモノマーのポリマー、から成る群から選択されるポリマー有機ホスト材料、およびフォトクロミック量の請求項3のナフトピラン化合物を含んで成るフォトクロミック物品。

12. 光学有機樹脂モノマーの重合体、およびフォトクロミック量の請求項1のナフトピラン化合物を含んで成るフォトクロミック物品。

13. 重合体の屈折率が約1.48～約1.75である請求項12に記載のフォトクロミック物品。

14. 重合体の屈折率が約1.495～約1.66である請求項13に記載のフォトクロミック物品。

15. 固体透明ポリマー有機ホスト材料、および、それぞれフォトクロミック量の(a)少なくとも1種の請求項1のナフトピラン化合物、および(b)約400～700ナノメートルの範囲の少なくとも1つの活性吸収極大を有する少なくとも1種の他の有機フォトクロミック化合物を組み合わせ含んで成るフォトクロミック物品。

16. ポリマー有機ホスト材料が、ポリ(C₁～C₁₂アルキルメタクリレート)、ポリ(オキシアルキレンジメタクリレート)、ポリ(アルコキシ化フェノールメタクリレート)、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルクロリド)、ポリ(ビニリデンクロリド)、熱可塑性ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ(αメチルスチレン)、コポリ(スチレン-メチルメタクリレート)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、ポリビニルブチラール、および、ポリオール(アシルカーボネート)モノマー、多官能価アクリレートモノマー、多官能価メタクリレートモノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー、エチ

レングリコールビスメタクリレートモノマー、ポリ（エチレングリコール）ビスメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールメタクリレートモノマー、アルコキシ化多価アルコールアクリレートモノマーおよびジアリリデンペンタエリトリールモノマーから成る群のモノマーのポリマー、から成る群から選択される請求項15に記載のフォトクロミック物品。

17. ポリマー有機ホスト材料が、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（エチレングリコールビスメタクリレート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート）、熱可塑性ポリカーボネート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、および、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマーおよびエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群のモノマーのポリマー、から成る群から選択される固体透明ホモポリマーまたはコポリマーである請求項16に記載のフォトクロミック物品。

18. 有機フォトクロミック化合物（b）が、ナフトピラン、ベンゾピラン、フェナントロピラン、スピロ（ベンズインドリン）ナフトピラン、スピロ（インドリン）ベンゾピラン、スピロ（インドリン）ナフトピラン、スピロ（インドリン）キノピラン、スピロ（インドリン）ピラン、スピロ（インドリン）ナフトキサジン、スピロ（インドリン）ピリドベンズオキサジン、スピロ（ベンズインドリン）ピリドベンズオキサジン、スピロ（ベンズインドリン）ナフトオキサジン、スピロ（インドリン）ベンズオキサジン、およびそのようなフォトクロミック化合物の混合物、から成る群から選択される請求項15に記載のフォトクロミック物品。

19. フォトクロミック化合物が、フォトクロミック物質が組み込まれている、または被覆されている有機ホスト材料表面1平方センチメートル当たり約0.05～1.0ミリグラムの量で存在する請求項18に記載のフォトクロミック物品。

20. 物品がレンズである請求項19に記載のフォトクロミック物品。

21. ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（エチレングリコールビスメタクリレート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート）、熱可塑性ポリカーボネート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、およびジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマーおよびエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群のモノマーのポリマーから選択されるポリマー有機ホスト材料、および、それぞれフォトクロミック量の（a）少なくとも1種の請求項2のナフトピラン化合物、および（b）約400～700ナノメートルの範囲の少なくとも1つの活性吸収極大を有する少なくとも1種の他の有機フォトクロミック化合物を、組み合わせて含んで成るフォトクロミック物品。

22. ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（エチレングリコールビスメタクリレート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート）、熱可塑性ポリカーボネート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、およびジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマーおよびエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群のモノマーのポリマーから選択されるポリマー有機ホスト材料、および、それぞれフォトクロミック量の（a）少なくとも1種の請求項3のナフトピラン化合物、および（b）約400～700ナノメートルの範囲の少なくとも1つの活性吸収極大を有する少なくとも1種の他の有機フォトクロミック化合物を、組み合わせて含んで成るフォトクロミック物品。

【発明の詳細な説明】

新規フォトクロミックインデノ縮合ナフトピラン

関連出願

本出願は、1994年11月3日に出願の特許出願第08/333701号の部分継続出願である。

発明の説明

本発明は、ある種の新規ナフトピラン化合物に関する。より詳しくは、本発明は、新規フォトクロミックインデノ縮合ナフトピラン化合物、ならびにそのような新規ナフトピラン化合物を含有する組成物および物品に関する。日光の紫外線照射または水銀ランプの光のような、紫外線を含有する光照射に暴露されたときに、多くのフォトクロミック化合物は可逆的な色の変化を示す。紫外線照射が中止されると、そのようなフォトクロミック化合物は、その元の色または無色状態に戻る。

種々のフォトクロミック化合物が合成され、日光に誘発される可逆的な色の変化または暗色化が所望される用途への使用が提案されている。米国特許第3567605号(Becker)は、ある種のベンゾピランおよびナフトピランを包含する一連のピラン誘導体を開示している。これらの化合物は、クロメンの誘導体として記載され、約-30℃未満の温度における紫外線照射で、例えば無色から黄色ーオレンジ色に、変色することが開示されている。その化合物を可視光で照射することによって、または温度を約0℃よりも高い温度に上げたときに、着色状態から無色状態に戻ることが記載されている。

米国特許第5066818号は、種々の3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピランが、眼または他の用途に対して、望ましいフォトクロミック特性、即ち高着色性および許容できる退色、を有すると記載している。その米国特許第5066818号において、活性後の退色に許容できない長い期間を必要とする異性2,2-ジアリール-2H-ナフト[1,2-b]ピランも比較例として開示さ

れている。

米国特許第3627690号は、塩基または弱から中の強度の酸のいずれかを少量含有するフォトクロミック2,2-ジ置換-2H-ナフト[1,2-b]ピラン組成物を開示している。ナフトピラン組成物への酸または塩基のいずれかの添加は、着色ナフトピランの退色速度を高め、それによって、サングラスのような眼を保護する用途に有益なものとなると記載している。同特許は、前記添加剤を使用しない2H-ナフト-[1,2-b]ピランの退色速度が、完全に元の色に戻るまでに数時間～多日数であることを、さらに開示している。米国特許第4818096号は、オルトまたはパラ位に窒素含有置換基を有するフェニル基を、ピラン環の酸素に対して α 位に有している紫色/青色着色フォトクロミックベンゾまたはナフトピランを開示している。

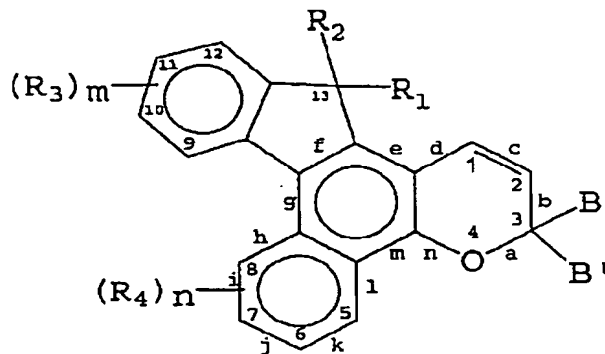
本発明は、2、1位がナフトピランのナフト部分の辺fに縮合されている置換または非置換インデノ基、およびピラン環の3位に、ある種の置換基を有する、新規置換ナフトピラン化合物に関する。これらの化合物は、意外にも、フォトクロミック化合物の活性（着色）形態の最大吸収、即ちラムダマックス (λ_{max}) (Vis)、が発生する可視スペクトル中の波長に対して深色団シフト (bathochromic shift) を示し、それによって、オレンジ色～青色/灰色の範囲の活性着色を生じることが見いだされた。さらに、これらの化合物は、紫外線中における高いモル吸収率（またはモル吸光係数）、酸または塩基不添加での許容される退色速度、高活性強度、および高着色率を示した。

発明の詳細な説明

近年、フォトクロミックプラスチック材料、特に光学的用途のためのプラスチック材料が大きな関心を集めている。特に、フォトクロミック眼用プラスチックレンズがガラスレンズに対して重量的に有益であるために、それらの研究がなされている。さらに、車および飛行機のような乗り物のためのフォトクロミック透明材料が、そのような透明材料によって得られる潜在的安全性によって、関心を集めている。

本発明によって、オレンジ色～青色/灰色の範囲の活性着色、許容される退色速度、高活性強度、および高着色率を有するある種の新規インデノ[2,1-f]

ナフト[1,2-b]ピランを製造し得ることが見い出された。これらの化合物は、ピラン環の3位に、ある種の置換基を有するインデノ縮合[1,2-b]ナフトピランとして記載することができる。ある種の置換基が、化合物の炭素原子の番号5、6、7、8、9、10、11、12または13において存在することもできる。これらの化合物は下記構造式によって示すことができ、式中、a～nの文字はナフトピラン環の辺を表し、数字はナフトピランの環原子の番号を表す。



I

構造式 I において、 R_1 および R_2 が一緒になって、オキソ基、酸素原子 2 個およびスピロ炭素原子を含む炭素原子 3～6 個を含有するスピロ複素環式基を形成してもよく、これは式 $(-O-(C_2-C_6\text{アルカンジイル})-O-)$ によって表すことができ、例えば、スピロ-1,3-ジオキソラン-2、スピロ-1,3-ジオキサン-2 などであり、または、 R_1 および R_2 がそれぞれ、水素、ヒドロキシ、 C_1-C_6 アルキル、 C_3-C_7 シクロアルキル、アリル、フェニル、モノ置換フェニル、ベンジル、モノ置換ベンジル、クロロ、フルオロ、基- $C(O)W$ [式中、 W は、ヒドロキシ、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、フェニル、モノ置換フェニル、アミノ、モノ(C_1-C_6) アルキルアミノ、またはジ(C_1-C_6) アルキルアミノ、例えばジメチルアミノ、メチルプロピルアミノなど]であってもよく、または、 R_1 および R_2 がそれぞれ基- OR_5 [式中、 R_5 は、 C_1-C_6 アルキル、フェニル(C_1-C_3) アルキル、モノ(C_1-C_6) アルキル置換フェニル(C_1-C_3) アルキル、モノ(C_1-C_6) アルコキシ置換フェニル(C_1-C_3) アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ(C_2-C_4) アルキル、 C_3-C_7 シクロアルキル、

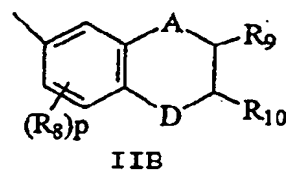
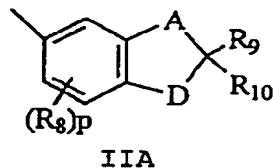
モノ (C_1-C_4) アルキル置換 C_3-C_7 シクロアルキル、 C_1-C_6 クロロアルキル、 C_1-C_6 フルオロアルキル、アリル、基- $CH(R_6)X$ [式中、 R_6 は水素または C_1-C_3 アルキル、および X は CN 、 CF_3 、または $COOR_7$ 、 R_7 は水素または C_1-C_3 アルキル]、または R_5 は、基- $C(O)Y$ [式中、 Y は水素、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、非置換、モノまたはジ置換アリール基、フェニルまたはナフチル、フェノキシ、モノまたはジ (C_1-C_6) アルキル置換フェノキシ、モノまたはジ (C_1-C_6) アルコキシ置換フェノキシ、アミノ、モノ (C_1-C_6) アルキルアミノ、ジ (C_1-C_6) アルキルアミノ、フェニルアミノ、モノまたはジ (C_1-C_6) アルキル置換フェニルアミノ、あるいはモノまたはジ (C_1-C_6) アルコキシ置換フェニルアミノ]] であってもよく、前記フェニル、ベンジルおよびアリール基の置換基がそれぞれ C_1-C_6 アルキルまたは C_1-C_6 アルコキシである。

より好ましくは、 R_1 および R_2 がそれぞれ、水素、ヒドロキシ、 C_1-C_4 アルキル、 C_3-C_6 シクロアルキル、クロロ、フルオロおよび基- OR_5 [式中、 R_5 は、 C_1-C_3 アルキル、フェニル (C_1-C_2) アルキル、モノ (C_1-C_3) アルキル置換フェニル (C_1-C_3) アルキル、モノ (C_1-C_3) アルコキシ置換フェニル (C_1-C_3) アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ (C_2-C_4) アルキル、 C_1-C_3 クロロアルキル、 C_1-C_3 フルオロアルキル、基- $CH(R_6)X$ [式中、 R_6 は、水素または C_1-C_2 アルキル、および X は CN または $COOR_7$ 、 R_7 は水素または C_1-C_2 アルキル]、または R_5 は基- $C(O)Y$ [式中、 Y は、水素、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、フェニル、ナフチル、モノ置換アリール基、フェニルまたはナフチル、フェノキシ、モノまたはジ (C_1-C_3) アルキル置換フェノキシ、モノまたはジ (C_1-C_3) アルコキシ置換フェノキシ、モノ (C_1-C_3) アルキルアミノ、フェニルアミノ、モノまたはジ (C_1-C_3) アルキル置換フェニルアミノ、あるいはモノまたはジ (C_1-C_3) アルコキシ置換フェニルアミノ]] から成る群から選択され、前記アリール基の置換基はそれぞれ C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキシである。最も好ましくは、 R_1 および R_2 がそれぞれ、水素、ヒドロキシ、 C_1-C_4 アルキルまたは基- OR_5 [式中、

R_5 は C_1-C_3 アルキル]である。

構造式 I における R_3 および R_4 はそれぞれ、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、クロロまたはフルオロであつてもよく； m および n はそれぞれ 0、1 または 2 の整数であり； R_3 はナフトピランの環原子の 10 番および/または 11 番に位置してもよく； R_4 は環原子の 6 番および/または 7 番に位置してもよい。 m および n が 2 であるとき、 R_3 (および R_4) 置換基は同じであっても異なつていてもよい。より好ましくは、 R_3 および R_4 がそれぞれ、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、またはフルオロであり； m および n がそれぞれ 0 または 1 であり； R_3 が環原子の 11 番に位置し、 R_4 が環原子の 6 番に位置する。最も好ましくは、 R_3 および R_4 がそれぞれ C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキシであり、 m および n がそれぞれ 0 または 1 の整数である。

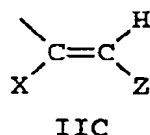
構造式 I の B および B' はそれぞれ、(i) 非置換、モノ、ジ、およびトリ置換アリール基、フェニルおよびナフチル；(ii) 非置換、モノおよびジ置換芳香族複素環式基ピリジル、フラニル、ベンゾフラン-2-イル、ベンゾフラン-3-イル、チエニル、ベンゾチエン-2-イル、ベンゾチエン-3-イルであり、(i) および (ii) の前記アリールおよび芳香族複素環式置換基はそれぞれ、ヒドロキシ、アミノ、モノ(C_1-C_6)アルキルアミノ、ジ(C_1-C_6)アルキルアミノ、ピペリジノ、モルホリノ、ピリール(pyrrolyl)、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 クロロアルキル、 C_1-C_6 フルオロアルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、モノ(C_1-C_6)アルコキシ(C_1-C_4)アルキル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ、クロロおよびフルオロから成る群から選択される；(iii) 下記構造式：



[式中、A は炭素または酸素であつてよく、D は酸素または置換窒素であつてよく、但し、D が置換窒素であるとき、A は炭素であることを条件とし、前記窒素置換基は、水素、 C_1-C_6 アルキルおよび C_2-C_6 アシルから成る群から選択さ

れ；各 R_9 は、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、ヒドロキシ、クロロまたはフルオロであり； R_9 および R_{10} はそれぞれ水素または C_1-C_6 アルキルであり； p は 0、1 または 2 の整数である]

によって示される基；(iv) C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 クロロアルキル、 C_1-C_6 フルオロアルキル、 C_1-C_6 アルコキシ (C_1-C_4) アルキル、 C_3-C_6 シクロアルキル、モノ (C_1-C_6) アルコキシ (C_3-C_6) シクロアルキル、モノ (C_1-C_6) アルキル (C_3-C_6) シクロアルキル、クロロ (C_3-C_6) シクロアルキル、およびフルオロ (C_3-C_6) シクロアルキル；および (v) 下記構造式：



[式中、 X は水素または C_1-C_4 アルキルであり、 Z は、ナフチル、フェニル、フラニルおよびチエニルから成る群の、非置換、モノおよびジ置換のものから選択することができ、(v) における前記基の置換基はそれぞれ C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、フルオロ、またはクロロである]

によって示される基；

から成る群から選択することができ、または (vi) B および B' が一緒になって、フルオレン-9-イリデン、モノまたはジ置換フルオレン-9-イリデンを形成するかまたは、飽和 C_3-C_{12} スピロ-単環式炭化水素環、例えば、シクロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、シクロオクチリデン、シクロノニリデン、シクロデシリデン、シクロウンデシリデン、シクロドデシリデン、飽和 C_7-C_{12} スピロ-二環式炭化水素環、例えば、ビシクロ [2.2.1] ヘプチリデン、即ち、ノルボルニリデン、1,7,7-トリメチルビシクロ [2.2.1] ヘプチリデン、即ち、ボルニリデン、ビシクロ [3.2.1] オクチリデン、ビシクロ [3.3.1] ノナン-9-イリデン、ビシクロ [4.3.2] ウンデカン、および飽和 C_7-C_{12} スピロ-三環式炭化水素環、例えば、トリシクロ [2.2.1.0^{2,6}] ヘプチリデン、トリシク

ロ [3

. 3. 1. 1³⁷] デシリデン、即ち、アダマンチリデン、およびトリシクロ [5. 3. 1. 1²⁶] ドデシリデンから成る群から選択されるものを形成し、前記フルオレン-9-イリデン置換基はそれぞれ、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、フルオロおよびクロロから成る群から選択される。

より好ましくは、BおよびB'がそれぞれ、(i) フェニル、好ましくはメタおよび/またはパラ位で置換されたモノ置換フェニルおよびジ置換フェニル；(ii) 非置換、モノおよびジ置換芳香族複素環式基フラニル、ベンゾフラン-2-イル、チエニル、およびベンゾチエン-2-イルであって、前記フェニルおよび芳香族複素環式置換基がそれぞれ、ヒドロキシ、アミノ、モノ(C_1-C_3)アルキルアミノ、ジ(C_1-C_3)アルキルアミノ、ピペリジノ、モルホリノ、ピリール(pyrryl)、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 クロロアルキル、 C_1-C_3 フルオロアルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、モノ(C_1-C_3)アルコキシ(C_1-C_3)アルキル、フルオロおよびクロロから成る群から選択される；(iii) 構造式IIAおよびIIB [式中、Aは炭素、およびDは酸素であり、 R_8 は C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキシであり、 R_9 および R_{10} はそれぞれ、水素または C_1-C_4 アルキルであり、pは0または1の整数である]によって示される基であり、；(iv) C_1-C_4 アルキル；および(v) 構造式IIC [式中、Xは水素またはメチルであり、Zはフェニルまたはモノ置換フェニルである]によって示される基であって、前記フェニル置換基が、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、およびフルオロから成る群から選択される；から成る群から選択され、または(vi) BおよびB'が一緒になって、フルオレン-9-イリデン、モノ置換フルオレン-9-イリデン、または飽和 C_3-C_8 スピロ-単環式炭化水素環、飽和 C_7-C_{10} スピロ-二環式炭化水素環、および飽和 C_7-C_{10} スピロ-三環式炭化水素環から成る群から選択されるものを形成し、前記フルオレン-9-イリデン置換基は、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、フルオロおよびクロロから成る群から選択される。

最も好ましくは、BおよびB'がそれぞれ、(i) フェニル、モノおよびジ置

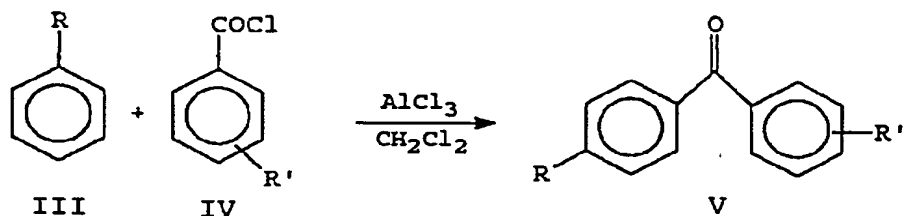
換フェニル；(ii) 非置換、モノおよびジ置換芳香族複素環式基フラニル、ベン

ゾフラン-2-イル、チエニル、およびベンゾチエン-2-イルであり、前記フェニルおよび芳香族複素環式置換基はそれぞれ、ヒドロキシ、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、フルオロおよびクロロから成る群から選択される；および(iii) 構造式IIA [式中、Aは炭素、およびDは酸素であり、 R_3 は C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキシであり、 R_9 および R_{10} はそれぞれ水素または C_1-C_3 アルキルであり、pは0または1の整数である]によって示される基；から成る群から選択され；または(vi) BおよびB'が一緒になって、フルオレン-9-イリデン、アダマンチリデン、ボルニリデン、ノルボルニリデン、またはビシクロ[3.3.1]ノナン-9-イリデンを形成する。

前記の置換基 R_3 、 R_4 、BおよびB'を有する構造式Iで示される化合物は、下記反応式A～Eによって製造することができる。前記の置換基 R_1 および R_2 を有する構造式Iで示される化合物の製造方法は、反応式DおよびEに含まれる。構造式V、VAまたはVBで示される化合物は、購入されるかまたは、構造式II Iの商業的に入手可能な置換または非置換ベンゼン化合物と共に、構造式IVの適切な置換または非置換塩化ベンゾイルを用いて、反応式Aに示されるフリーデルクラフツ法によって製造することができる。出版物Friedel-Crafts and Related Reactions, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, Vol.3, Chapter XXXI (Aromatic Ketone Synthesis)、およびIshihara, Yugiらによる「Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline and Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups and Ring Size」, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, p.3401～3406, 1992を参照。

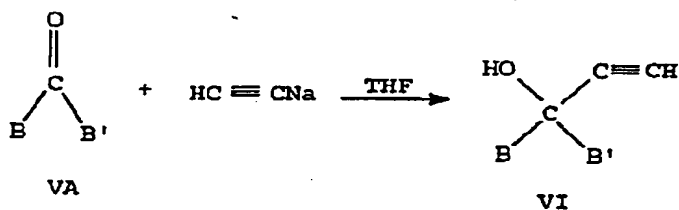
反応式Aにおいて、構造式IIIおよびIVによって示される化合物が、二硫化炭素または塩化メチレンのような溶媒中に溶解され、塩化アルミニウムまたは四塩化錫のようなルイス酸の存在下に反応して、構造式V (反応式BのVA、または反応式CのVB) で示される対応する置換ベンゾフェノンを生成する。RおよびR'は、構造式Iに関して前記に記載した可能な置換基を表す。

反応式A



反応式Bにおいて、構造式Vに示すような、構造式VA〔式中、BおよびB'は置換または非置換フェニル以外の基を表してもよい〕によって示される置換または非置換ケトンが、無水テトラヒドロフラン（THF）のような適切な溶媒中で、ナトリウムアセチリドと反応して、構造式VIで示される対応するプロパルギルアルコールを生成する。置換または非置換フェニル以外のBまたはB'基を有するプロパルギルアルコールは、商業的に入手可能なケトンから、またはハロゲン化アシルと置換または非置換ベンゼン、ナフタレンまたはヘテロ芳香族化合物との反応によって製造されるケトンから、製造することができる。構造式IICで示されるBまたはB'基を有するプロパルギルアルコールは、米国特許第5274132号、第2列、第40～68行に記載されている方法によって製造することができる。

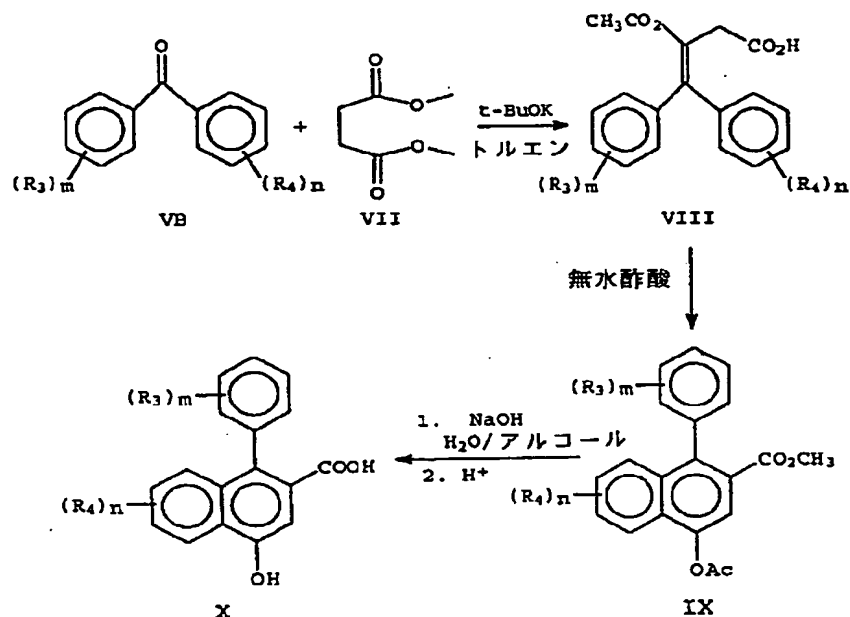
反応式B



反応式Cにおいて、構造式VBで示される置換または非置換ベンゾフェノンが、構造式VIIで示される琥珀酸ジメチルのような琥珀酸のエステルと反応する。カリウムt-ブトキシドまたはハロゲン化ナトリウムを塩基として含有する溶媒、例えばトルエンに、反応物を添加することによって、構造式VIIIで示されるストップ縮合半エステルを生成する。ベンゾフェノン上のR₃およびR₄が同じでない場合、即ち、構造的に対照でない場合、シスおよびトランス半エステルの混合物が

形成され、明瞭な異性体を単離するためにさらに精製が必要となる。半エステル (VIII) が、無水酢酸の存在下にシクロ脱水されて、構造式 IX で示されるアセトキシナフタレンを生成する。この生成物を、水酸化ナトリウムのような塩基の水溶性アルコール溶液中で加水分解し、続いて塩酸 (H⁺) で処理して、構造式 X で示されるカルボキシナフトールを生成する。

反応式 C



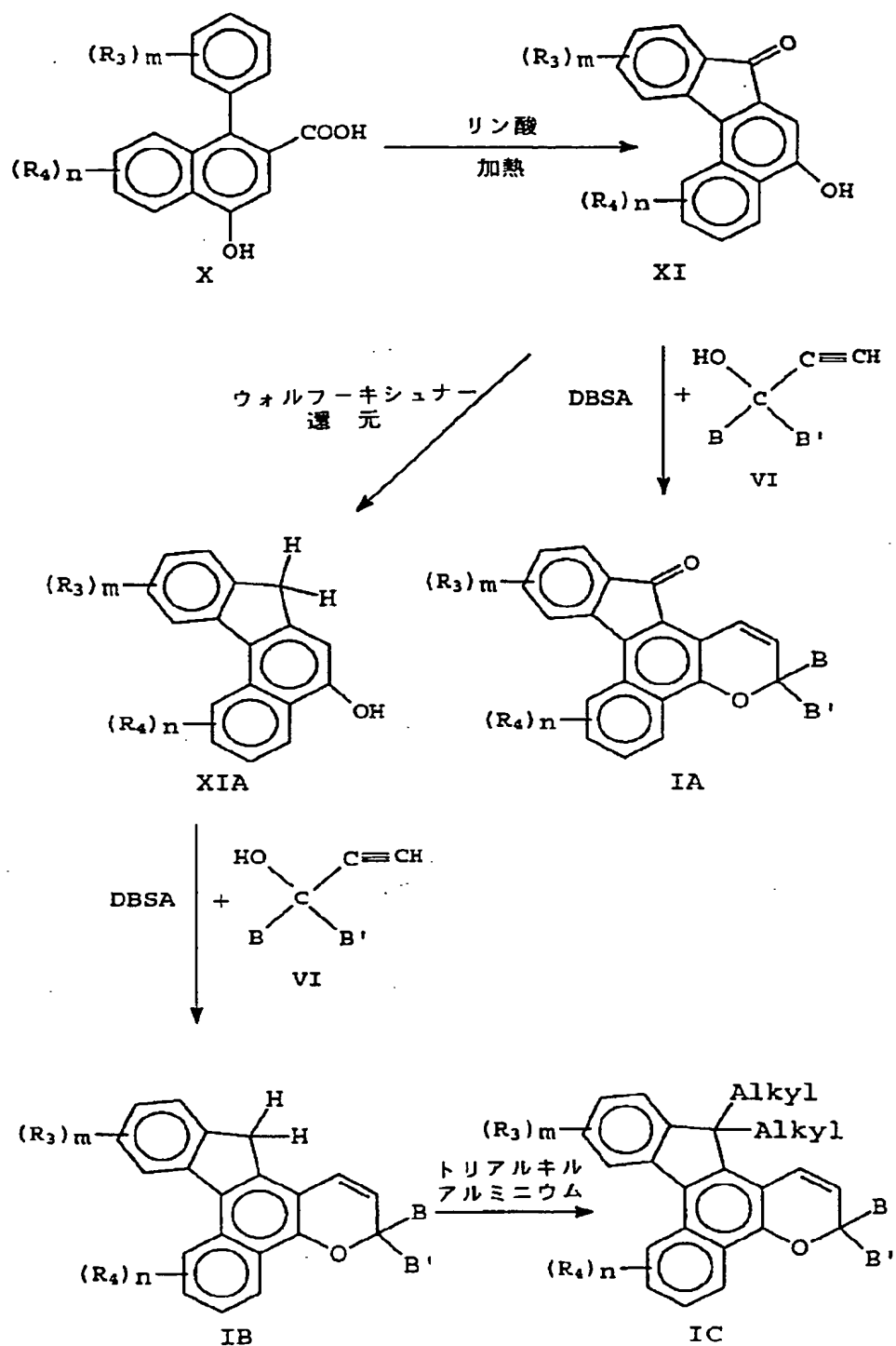
反応式 D において、構造式 X で示されるカルボキシナフトールが、燐酸のような酸の存在下に、例えば約 160℃～約 220℃に加熱することによって環化されて、構造式 XI で示されるヒドロキシ置換ベンズ縮合フルオレノンが生成される。F.G. Baddarらによる、J. Chem. Soc., p.986, 1958の記事を参照。構造式 XI で示される化合物を合成する別の方法が、C.F. Koelschによって、Journal of Organic Chemistry, 第26巻, p2590, 1961に記載されている。

酸、例えばドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) の触媒量の存在下における、構造式 XI で示される化合物と、構造式 VI で示されるプロパルギルアルコールとの結合の結果として、構造式 I A で示されるインデノ縮合ナフトピランが生成される。ウォルファーキシシュナー還元によって構造式 XI で示される化合物を還元し、その結果として、構造式 XI A で示される化合物が生成される。構造式

X I A で示される化合物と、構造式 V I で示されるプロパルギルアルコールとの結合の結果として、構造式 I B で示されるインデノ縮合ナフトピランが生成される。構造式 I B 中の水素の、アルキル基、例えば R_1 および R_2 での置換が、化合物 I B とトリアルキルアルミニウムとの反応によって行われて、構造式 I C で示される化合物を生成する。

R_1 および R_2 がアルキルの代わりにアルコキシであるかまたは、 R_1 および R_2 が一緒になって、酸素原子 2 個およびスピロ炭素原子を含む炭素原子を 3 ~ 6 個含むスピロ複素環式基を形成する、構造式 I C で示される化合物に類似した化合物を、触媒量の酸の存在下に、構造式 I A で示される化合物とアルコールまたはジオールとをそれぞれ反応させることによって製造することができる。

反応式 D

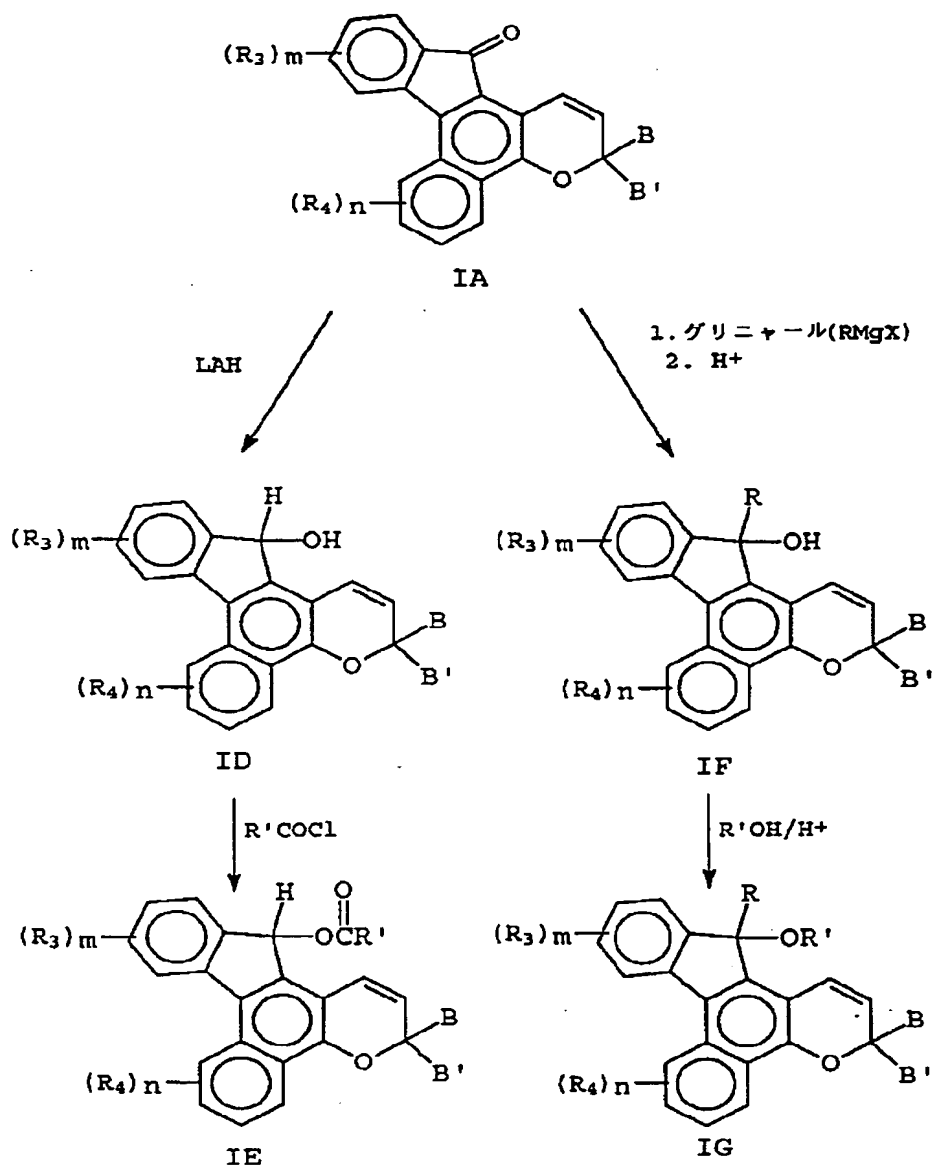


反応式 E において、異なる R_1 および R_2 置換基を有する、構造式 I で示される化合物を製造する別の方法が記載されている。構造式 I A で示される化合物で出発し、水酸化リチウムアルミニウム (L A H) で還元して、構造式 I D で示され

る化合物を生成する。カルボニル基を還元する他の方法が、文献The Chemistry of the Carbonyl Group, Chapter 11, Saul Patai, Editor, 1966, Interscience Publishersに開示されている。

構造式 I D で示される化合物と、可能な置換基 R' を有する塩化アシルとの反応の結果、構造式 I E で示される化合物力性成される。構造式 I A で示される化合物上に異なる R₁ および R₂ 置換基を組み込む別の方法は、化合物 (I A) を、可能な置換基 R を有するグリニャールまたはリチウム試薬と反応させて、構造式 I F で示される化合物を生成する方法である。それに続いて、塩酸のような酸の存在下に、構造式 I F で示される化合物と、可能な置換基 R' を有するアルコールとを反応させ、その結果として構造式 I G で示される化合物が生成される。

反応式 E



光学レンズ、例えば、視力修正眼用レンズおよび平面レンズ、フェースシールド (face shields)、ゴーグル、まびさし (visors)、カメラレンズ、窓、自動車のフロントガラス、航空機および自動車の透明物、例えば、T ルーフ、サイドライトおよびバックライト、プラスチックフィルムおよびシート、織物および塗料、例えば、ペイントのような塗料、ならびに、真正の認証または証明が所望される銀行券、パスポートおよび自動車免許証のような保証書類上の証明マークのような、有機フォトクロミック物質が使用される用途に、構造式 I で示される化

化合物を使用することができる。構造式 I で示されるナフトピランは、無色からオレンジ色～青色/灰色の範囲の着色という色の変化を示す。

本発明の範囲に含まれるナフトピラン化合物の例は下記のものである：

(a) 3 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (3 - メチル - 4 - メトキシフェニル) - 1 3 - ヒドロキシ - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

(b) 3 , 3 - ジ (4 - メトキシフェニル) - 1 3 - ヒドロキシ - 1 3 - メチル - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

(c) 3 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (2 , 3 - ジヒドロベンゾフル - 5 - イル) - 1 3 - ヒドロキシ - 1 3 - メチル - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

(d) 3 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (2 , 3 - ジヒドロベンゾフル - 5 - イル) - 1 3 - アセトキシ - 6 , 1 1 - ジメトキシ - 1 3 - メチル - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

(e) 3 , 3 - ジ (4 - メトキシフェニル) - 6 , 1 1 - ジメチル - 1 3 - メトキシ - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

(f) 3 , 3 - ジ (4 - メトキシフェニル) - 6 - メチル - 1 1 - フルオロ - 1 3 , 1 3 - ジエトキシ - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

(g) 3 , 3 - ジ (4 - メトキシフェニル) - 6 , 1 1 - ジメチル - 1 3 - (1 - メチルエチル) - 1 3 - ヒドロキシ - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

(h) 3 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) - 6 , 1 1 - ジメチル - 1 3 , 1 3 - ジプロピル - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン ; および

(i) 3 , 3 - ジ (4 - メトキシフェニル) - 6 , 1 1 - ジメチル - 1 3 - ブチル - 1 3 - ヒドロキシ - インデノ [2 , 1 - f] ナフト [1 , 2 - b] ピラン。

本発明の有機フォトクロミックナフトピランは、単独で使用することもでき、本発明の他のナフトピランとの組み合わせで使用することもでき、または、1種

またはそれ以上の他の補足的有機フォトクロミック物質、即ち、約400～700ナノメートルの範囲内の少なくとも1つの活性吸収極大を有する有機フォトクロミック化合物、またはそれを含有する物質との組み合わせで使用することもでき、フォトクロミック物品を製造するのに使用され、活性化したときに適切な色に着色するポリマー有機ホスト材料中に、組み込む、例えば溶解または分散させることもできる。

作業実施例を除いて、または特に記載のない場合、本明細書において使用されている、波長、成分の量、または反応条件を表す数字は、全ての場合において、「約」という語によって修飾されるものであると理解すべきである。

補足的有機フォトクロミック化合物の例は、他のナフトピラン、ベンゾピラン、フェナントロピラン、スピロ（ベンズインドリン）ナフトピラン、スピロ（インドリン）ベンゾピラン、スピロ（インドリン）ナフトピラン、スピロ（インドリン）キノピラン、スピロ（インドリン）ピラン、スピロ（インドリン）ナフトキサジン、スピロ（インドリン）ピリドベンズオキサジン、スピロ（ベンズインドリン）ピリドベンズオキサジン、スピロ（ベンズインドリン）ナフトオキサジン、スピロ（インドリン）ベンズオキサジン、およびそのようなフォトクロミック化合物の混合物を包含する。

本明細書中に記載されている各フォトクロミック物質は、フォトクロミック化合物または化合物の混合物が被覆または組み込まれている有機ホスト材料が、結果として生ずる所望の色、例えば、未フィルターの日光で活性化されたときに実質的中間色(neutral colour)を示す、即ち、活性化されたフォトクロミック化合物

物の色が可能な限り中間色に近い色を示すような量（または比率）で使用される。

中間灰色は、400～700ナノメートルの可視範囲において、比較的等しい吸収を有するスペクトルを示す。中間褐色は、400～550ナノメートルの範囲における吸収が、550～700ナノメートルの範囲におけるよりも適度に大きいスペクトルを示す。色を記載する別の方法は色度座標によるものであり、これは、輝度要素に加えた色の質、即ち色度、を記載するものである。CIEシス

テムにおいては、三刺激値のそれらの合計に対する比、例えば $x = X / (X + Y + Z)$ および $y = Y / (X + Y + Z)$ を求めることによって、色度座標が得られる。CIEシステムで記載される色を色度グラフにプロットすることができ、通常、色度座標 x および y のプロットである。F.W. Billmeyer, Jr., および Max Saltzman による Principles of Color Technology, Second Edition, John Wiley and Sons, N.Y. (1981) の p. 47-52 を参照。本明細書で使用されている中間色に近い色とは、色の「 x 」および「 y 」の色度座標値が下記範囲内（D65発光体）である色を意味する：太陽輻射（気団1または2）への暴露により40%の視感透過に活性化後、 $x = 0.260 \sim 0.400$ 、 $y = 0.280 \sim 0.400$ 。

ホスト材料に被覆または組み込まれる、フォトクロミック物質またはそれを含有する組成物の量は、活性時に裸眼で識別できるフォトクロミック効果を生じるのに十分な量が使用されることを条件として、限定されない。一般に、そのような量を、フォトクロミック量として記載することができる。特定の使用量は、フォトクロミック物質の照射時に所望される色の強度、およびそのフォトクロミック物質を組み込む、または被覆するのに使用される方法に依存する場合が多い。一般に、より多くのフォトクロミック物質が適用または組み込まれるほど、ある限界までの色の強度がより高くなる。

使用される前記フォトクロミック化合物の相対量は、そのような化合物の活性種の色の相対強度、および所望される最終の色によって、部分的に変化および依存する。一般に、フォトクロミック光学ホスト材料に組み込みまたは被覆される全フォトクロミック物質の量は、フォトクロミック物質が組み込みまたは被覆される表面1平方センチメートルにつき約0.05～約1.0、例えば、0.1～約0.45ミリグラムである。

本発明のフォトクロミック物質を、文献に記載されている種々の方法によって、ポリマー有機ホスト材料のようなホスト材料に、被覆または組み込むことができる。そのような方法は、ホスト材料中にフォトクロミック物質を溶解または分散させることを包含し、例えば、重合の前に、モノマーホスト材料にフォトクロミック物質を加えることによって、それを適所に注入すること；フォトクロミッ

ク物質の熱溶液にホスト材料を浸漬することによって、または熱移動によって、ホスト材料中にフォトクロミック物質を吸収させること (imbibition) ; 隣接するホスト材料の層の間に、フォトクロミック物質を、分離層として、例えばポリマーフィルムの一部として、配置すること ; およびホスト材料の表面上に配置される被膜の一部として、フォトクロミック物質を被覆すること ; を包含する。「吸収 (imbibition) 」または「吸収する (imbibe) 」という語は、フォトクロミック物質のみのホスト材料への透過、フォトクロミック物質の、多孔質ポリマーへの溶媒補助移動、蒸気層移動、および他のそのような移動メカニズムを意味し、包含する。

相溶性 (化学的および色的に) の色材 (tint)、即ち染料を、ホスト材料に被覆して、医学的理由またはファッション的理由に対して、より審美的な結果を生じさせることができる。選択される特定の染料は、前記の要求および達成すべき結果に依存して変化する。1つの態様においては、活性フォトクロミック物質から生じる色を補足するために、例えば、より中間色の色を得るために、または入射光の特定の波長を吸収するために、染料が選択される。別の態様においては、フォトクロミック物質が未活性状態にあるときに、主マトリックスに所望の色合いを与えるように、染料が選択される。

ホスト材料は通常、透明であるが、半透明であってもよく、さらには不透明であってもよい。ホスト材料は、フォトクロミック物質を活性化させる電磁スペクトルの部分、即ち、物質の開放形態 (open form) を生じさせる紫外線 (UV) の波長に対して、および、そのUV活性形態、即ち開放形態、における物質の吸収極大波長を含む可視スペクトルの部分に対してのみ、透明である必要がある。

好ましくは、ホスト材料の色は、フォトクロミック物質の活性形態の色を遮蔽 (mask) するような色であってはならず、即ち、色の変化が観察者に用意に認識できるような色でなければならない。より好ましくは、ホスト材料物品は、透明または光学的に透明な固体物質であり、例えば、平面レンズおよび眼用レンズ、窓、自動車の透明物、例えばフロントガラス、航空機透明物、プラスチックシート、ポリマーフィルムなどのような光学的用途に適している物質である。

本明細書に記載のフォトクロミック物質または組成物と共に使用することができるポリマー有機ホスト材料の例は、以下のものを包含する：ポリマー、即ち、ポリオール（アリルカーボネート）モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー、エトキシシル化ビスフェノールAジメタクリレートモノマー、エチレングリコールビスメタクリレートモノマー、ポリ（エチレングリコール）ビスメタクリレートモノマー、エトキシシル化フェノールメタクリレートモノマー、およびアルコキシシル化多価アルコールアクリレートモノマー、例えばエトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーの、ホモポリマーおよびコポリマー；ポリマー、即ち、多官能価、例えば、モノ、ジまたはマルチ官能価の、アクリレートおよび/またはメタクリレートモノマー、ポリ（ $C_1 - C_{12}$ アルキルメタクリレート）のホモポリマー及びコポリマー、例えばポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（オキシアルキレンジメタクリレート）、ポリ（アルコキシシル化フェノールメタクリレート）、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルクロリド）、ポリ（ビニリデンクロリド）、ポリウレタン、熱可塑性ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリスチレン、ポリ（ α メチルスチレン）、コポリ（スチレンーメチルメタクリレート）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、ポリビニルブチラール；およびポリマー、即ち、ジアリリデンペンタエリトリートのホモポリマーおよびコポリマー、特に、ポリオール（アリルカーボネート）モノマー、例えばジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）、およびアクリレートモノマーとのコポリマー。

透明コポリマーおよび透明ポリマーのブレンドも、ホスト材料として適している。好ましくは、ホスト材料は、商品名LEXANとして市販されている、ビスフェノールAおよびホスゲンから誘導されるカーボネート結合樹脂のような、熱可塑性ポリカーボネート樹脂から製造される光学的に透明な重合有機物質；商品名MYLARとして市販されている物質のようなポリエステル；商品名PLEXIGLASとして市

販されている物質のようなポリ（メチルメタクリレート）；ポリオール（アリルカーボネート）モノマー、特にジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）（このモノマーは商品名CR-39として市販されている）の重合体、および、ポリオール（アリルカーボネート）、例えばジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）と、他の共重合性モノマー物質とのコポリマー、例えばビニルアセテートとのコポリマー、例えば、80～90%ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）と10～20%ビニルアセテート、特に80～85%ビス（アリルカーボネート）と15～20%ビニルアセテートとのコポリマー、および米国特許第4360653号および第4994208号に記載の、末端ジアクリレート官能価を有するポリウレタンとのコポリマー、および米国特許第5200483号に記載の、その末端部分がアリルまたはアクリリル官能基を有する脂肪族ウレタンとのコポリマーの重合体；ポリ（ビニルアセテート）、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレートモノマー、エチレングリコールビスメタクリレートモノマー、ポリ（エチレングリコール）ビスメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールメタクリレートモノマーおよびエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群のモノマーのポリマー；セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート、ポリスチレン、ならびに、スチレンと、メチルメタクリレート、ビニルアセテートおよびアクリロニトリルとのコポリマーである。

光学的に透明な重合体、即ち、平面レンズおよび眼用レンズ、窓、ならびに自

動車の透明物のような光学的用途に適した物質、を製造するために使用される光学的有機樹脂モノマーと共に、本発明のフォトクロミックナフトピランを使用することが特に考えられる。そのような光学的に透明な重合体は、約1.48～約1.75、例えば、約1.495～約1.66の範囲の屈折率を有する。特に考えられるのは、PPG Industries, Inc.によって、商品名CR-307およびCR-407として販売されている光学樹脂である。

下記実施例において本発明をより詳しく説明するが、それらの実施例において多くの改質および変更が当業者に明らかであるので、それらの実施例は説明することのみを意図するものである。

実施例 1

段階 1

カリウム *t*-ブトキシド (75 g、0.67 モル) を、トルエン 200 ミリリットル (mL) を含有する反応フラスコに加えた。反応フラスコに、オーバーヘッド攪拌器、滴下漏斗、および窒素入口を備えた冷却器を取り付けた。反応フラスコの内容物を還流温度に加熱し、ベンゾフェノン (91 g、0.5 モル)、琥珀酸ジメチル (90 g、0.62 モル)、およびトルエン (100 g) の混合物を半時間かけて加えた。得られるペースト状の混合物をさらに 2 時間還流し、冷却し、約 400 mL の水を加え、十分に混合した。水性層を分離し、稀塩酸で酸性にし、トルエン 200 mL で抽出した。溶媒、トルエンおよび残留 *t*-ブタノールを回転蒸発器で除去して、近似定量収量 (a near quantitative yield) の未精製半エステル、4,4-ジフェニル-3-メトキシカルボニル-3-ブテン酸を生成した。この物質をさらに精製することなく、次の段階に直接使用した。

段階 2

段階 1 からの未精製半エステルを、トルエン 200 mL を含有する反応フラスコに加えた。無水酢酸 (100 g) および無水酢酸ナトリウム (15 g) を加え、混合物を 17 時間還流した。混合物を冷却し、溶媒、トルエンを回転蒸発器で除去した。得られる残留物を塩化メチレン 200 mL に溶解し、攪拌した。水 (200 mL) を加え、続いて、二酸化炭素の発生が止むまで固体炭酸ナトリウムを

ゆっくりと加えた。塩化メチレン層を分離し、水洗した。溶媒、塩化メチレンを回転蒸発器で除去して、主に 1-フェニル-2-メトキシカルボニル-4-アセトキシ-ナフタレンを含有する粘稠油を得た。この物質をさらに精製することなく、次の段階に直接使用した。

段階 3

段階 2 からの 1-フェニル-2-メトキシカルボニル-4-アセトキシ-ナフトレンを含有する油を、メタノール 400 mL を含有する反応フラスコに加えた。濃塩酸 2 mL を加え、混合物を加熱還流した。約 4 時間後、混合物の容量を回転蒸発器で半分に減少させた。混合物を冷却すると、生成物が結晶化を開始した。得られる結晶を吸引濾過し、新たなメタノールで洗浄し、乾燥した。回収生成物 100 g は、174 ~ 176 °C の融点を有し、核磁気共鳴スペクトル (NMR) は、その生成物が 4-フェニル-3-メトキシカルボニル-1-ナフトールと一致する構造を有することを示した。

段階 4

段階 3 からの 4-フェニル-3-メトキシカルボニル-1-ナフトール 100 g を、10 重量%水酸化ナトリウム水溶液 350 mL およびメタノール 50 mL を含有する反応フラスコに加えた。混合物を 1 時間還流し、冷却し、次に、約 1 リットルの冷却 (約 4 °C) 稀塩酸を含有するビーカーにゆっくりと注いだ。210 °C ~ 212 °C の融点を有する得られる結晶性生成物、1-フェニル-4-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、約 90 g を、真空濾過によって集めた。

段階 5

段階 4 からの 1-フェニル-4-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 35 g を、85 重量% 磷酸溶液 35 g を含有する反応フラスコに加えた。得られる混合物を 190 °C ~ 200 °C に加熱し、この温度で 1 時間維持した。この間に、深い赤色の固体生成物が形成された。混合物を冷却し、水 200 mL を加えた。固形物をスパチュラで碎き、濾過し、水、5 重量%重炭酸ナトリウム水溶液、および水で、連続的に洗浄した。赤色生成物、5-ヒドロキシ-7H-ベンゾ [C] -フルオレン-7-オン、18 g を、真空濾過によって回収した。

段階 6

段階 5 からの 5-ヒドロキシ-7H-ベンゾ [C] -フルオレン-7-オン (6 g) を、1,1-ジ (4-メトキシフェニル) -2-プロピン-1-オール (6 g) およびトルエン 100 mL を含有する反応フラスコに加えた。得られる混合物を攪拌し、50 °C に加熱し、ドデシルベンゼンスルホン酸を 3 滴加え、反応

混合物を50℃で5時間維持した。反応混合物を室温に冷まし、濾過し、集めた濾液を5重量%水酸化ナトリウム水溶液で3回洗浄した。溶媒、トルエンを、回転蒸発器で除去し、残留物にアセトンを添加したときに、所望生成物が結晶化した。固形物を真空濾過し、新たなアセトンで洗浄し、乾燥して、190℃～191℃の融点を有する赤色～オレンジ色の生成物6.2gが得られた。NMRは、その生成物が3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-13-オキソインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランと一致する構造を有することを示した。

段階 7

段階6からの3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-13-オキソインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピラン3gを、無水ジエチルエーテル50mLを含有する反応フラスコに加えた。赤色～オレンジ色が完全に消えるまで、水素化リチウムアルミニウムを少量ずつ攪拌混合物に加えた。反応混合物をさらに10分間攪拌し、少量のエタノールで急冷し、5重量%塩酸200mLに注いだ。有機層を分離し、水洗し、濾過し、溶媒、ジエチルエーテルを、回転蒸発器で除去した。ヘキサン：酢酸エチルの2：1混合物約10ミリリットルを残留物に加えることによって、所望生成物の結晶化が生じた。回収した結晶を、ヘキサン：酢酸エチルの2：1混合物の少量で洗浄し、乾燥して、融点127℃～129℃を有する生成物2.6gを得た。NMRスペクトルは、その生成物が、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-13-ヒドロキシインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 2

段階7において、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-13-オキソインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピラン3gを、無水テトラヒドロフラン

50mLを含有する反応フラスコに加えたことを除いては、実施例1の工程に従った。過剰量のメチルグリニャール試薬を攪拌しながら反応に加える間、混合物を氷浴で冷却し、窒素パッドによって湿気から保護した。さらに10分間攪拌した後、5重量%塩酸200mLを加え、有機層を分離し、水洗した。溶媒、テトラヒドロフランを回転蒸発器で除去した。ヘキサン：酢酸エチルの2：1混合物

約10ミリリットルを、残留物に添加することによって、非フォトクロミック物質の結晶化が生じた。この物質を濾過によって分離した。ヘキサン：酢酸エチルの3：1混合物を溶離剤として用いて、濾液をシリカ上でカラムクロマトグラフィーに掛けた。エーテルから結晶化した所望生成物を、濾過し、乾燥して、融点125℃～126℃を有する生成物0.7gを得た。NMRスペクトルは、この生成物が、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-13-ヒドロキシ-13-メチルーインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 3

段階6において、1-(2,3-ジヒドロベンゾフル-5-イル)-1-(4-メトキシフェニル)-2-プロピン-1-オールが、1,1-ジ(4-メトキシフェニル)-2-プロピン-1-オールの代わりに使用されたことを除いては、実施例1の工程に従った。得られる生成物、3-(4-メトキシフェニル)-3-(2,3-ジヒドロベンゾフル-5-イル)-13-オキソ-インデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランを、実施例2に記載のように、段階7における3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-13-オキソ-インデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランの代わりに使用した。得られるジアステレオマー混合物をエーテルヘキサン混合物から結晶化し、濾過し、乾燥した。回収した結晶3.7gは、121℃～135℃の温度範囲で融解した。NMRスペクトルは、生成物が、3-(4-メトキシフェニル)-3-(2,3-ジヒドロベンゾフル-5-イル)-13-ヒドロキシ-13-メチルーインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 4

段階1において、ベンゾフェノンに代わって使用された4,4'-ジメチルベンゾフェノン(105g、0.5モル)を可溶化するために、トルエン100gの代わりに200gを使用して、4,4-ジ(4-メチルフェニル)-3-メトキシカルボニル-3-ブテン酸を生成したことを除いては、実施例1の工程に従った。このストップ半エステルを段階2に使用して、融点144℃～146℃を有

する1-(4-メチルフェニル)-2-メトキシカルボニル-4-アセトキシ-6-メチルナフタレン100gを生成した。実施例1の工程の段階3を省略した。段階4において、4-フェニル-3-メトキシカルボニル-1-ナフトールに代わって1-(4-メチルフェニル)-2-メトキシカルボニル-4-アセトキシ-6-メチルナフタレンを使用して、融点210℃~213℃を有する1-(4-メチルフェニル)-4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ナフトエ酸を生成した。段階5において、この生成物100gを、1-フェニル-4-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の代わりに使用し、キシレン(250g)および85重量%磷酸溶液250gと混合した。攪拌混合物を、ジーンースタークトラップ(Dean-Stark trap)を備えた1リットルフラスコ中で、20時間還流して、3,9-ジメチル-5-ヒドロキシ-7H-ベンゾ[C]-フルオレン-7-オン90gを生成し、その生成物2.0gを、1-(2,3-ジヒドロベンゾフラ-5-イル)-1-(4-メトキシフェニル)-2-プロピン-1-オール3.0gと共に、段階6に使用した。得られる生成物、3-(4-メトキシフェニル)-3-(2,3-ジヒドロベンゾフラ-5-イル)-6,11-ジメチル-13-オキゾ-インデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランを段階7において、エーテルヘキサン混合物を生成物を結晶化するために使用したことを除いては実施例2に記載のように使用した。回収生成物1.2gは、198℃~200℃の融点を有した。NMRスペクトルは、この生成物が、3-(4-メトキシフェニル)-3-(2,3-ジヒドロベンゾフラ-5-イル)-13-ヒドロキシ-6,11,13-トリメチル-インデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 5

段階6において、1,1-ジ(4-メトキシフェニル)-2-プロピン-1-オール10gを、3,9-ジメチル-5-ヒドロキシ-7H-ベンゾ[C]-フルオレン-7-オン10gと反応させて、融点227℃~229℃を有する生成物16gを生成したこと以外は、実施例4の工程に従った。NMRスペクトルは、この生成物が、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-1

3-オキソ-インデノ〔2,1-f〕ナフト〔1,2-b〕ピランと一致する構造を有することを示した。段階7において、段階6からのピラン生成物10gを、過剰量のメチルグリニャールと反応させて、所望生成物を、エーテルヘキサン混合物の代わりにメタノールから結晶化した。回収生成物8gは、233℃～235℃の融点を有した。NMRスペクトルは、この生成物が、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11,13-トリメチル-13-ヒドロキシ-インデノ〔2,1-f〕ナフト〔1,2-b〕ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 6

メチルグリニャール試薬の代わりに、エチルグリニャール試薬の過剰量を、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-オキソ-インデノ〔2,1-f〕ナフト〔1,2-b〕ピラン3gと反応させて、融点153℃～155℃を有する結晶生成物1.4gを生成したことを除いては、実施例5の工程に従った。NMRスペクトルは、この生成物が、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-エチル-13-ヒドロキシ-インデノ〔2,1-f〕ナフト〔1,2-b〕ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 7

段階7において、メチルグリニャールの代わりに、イソプロピルグリニャール試薬の過剰量を、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-オキソ-インデノ〔2,1-f〕ナフト〔1,2-b〕ピラン3gと反応させて、融点209℃～210℃を有する結晶性生成物1.7gを生成したことを除いては、実施例5の工程に従った。NMRスペクトルは、この生成物が、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-(1-メチルエチル)-13-ヒドロキシ-インデノ〔2,1-f〕ナフト〔1,2-b〕ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 8

段階7において、メチルグリニャールの代わりに、t-ブチルグリニャール試薬の過剰量を、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-オキソ-インデノ〔2,1-f〕ナフト〔1,2-b〕ピラン3gと反応させて

、240℃よりも高い融点を有する結晶性生成物1.0gを生成したことを除いては、実施例5の工程に従った。NMRスペクトルは、この生成物が、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-(1,1-ジメチルエチル)-13-ヒドロキシインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 9

段階7において、メチルグリニャールの代わりに、n-ブチルリチウム試薬の過剰量を、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-オキソインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピラン3gと反応させて、148℃～150℃の融点を有する結晶性生成物1.0gを生成したことを除いては、実施例5の工程に従った。NMRスペクトルは、この生成物が、3,3-ジ(4-メトキシフェニル)-6,11-ジメチル-13-ブチル-13-ヒドロキシインデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピランと一致する構造を有することを示した。

比較例 1

実施例1の段階3からの4-フェニル-3-メトキシカルボニル-1-ナフトール(2g)および1,1-ジ(4-メトキシフェニル)-2-プロピン-1-オール(2g)を、トルエン100ミリリットル(mL)を含有する反応フラスコに加えた。得られる混合物を攪拌し、40℃に加熱し、ドデシルベンゼンスルホン酸を2滴加え、この反応混合物を40℃で3時間維持した。反応混合物を室温に冷ました後、同容量の水に加えた。有機層を分離し、溶媒、トルエンを、回転蒸発器で除去した。得られる残留物を、ヘキサン：酢酸エチルの2：1混合物を溶離剤として用いて、シリカ上でクロマトグラフィーに掛けた。フォトクロミ

ッ
ク画分を集め、溶媒を留去し、所望生成物をヘキサン/ジエチルエーテル混合物から結晶化させた。回収した結晶を乾燥し、濾過して、融点168℃～169℃を有する生成物2gを得た。NMRスペクトルは、この生成物が2,2-ジ(4-メトキシフェニル),5-メトキシカルボニル,6-フェニル-[2H]-ナフ

ト [1 , 2 - b] ピランと一致する構造を有することを示した。

実施例 10

パート A

試験正方形重合体に吸収させた、選択されたフォトクロミックナフトピランに関して試験を行った。試験正方形重合体は、商品名CR-307光学樹脂としてPPG Industries, Inc.によって販売されているジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）組成物から製造され、1/4インチ（0.6 cm）x 2インチ（5.1 cm）x 2インチ（5.1 cm）の寸法であった。試験正方形は下記方法によって吸収させた。各ナフトピランを溶解させて、エチルセルロース：トルエンの1：9混合物中の10重量%溶液を形成した。この溶液を次に、試験正方形上に回転被覆し、乾燥させた。次に、サンプルを、熱風炉中、135℃～155℃で、フォトクロミックナフトピランを試験正方形に熱移動させるのに十分な期間で、加熱した。冷却後、アセトンで洗浄することによって、試験正方形からエチルセルロース/トルエン樹脂フィルムを除去した。試験正方形の炉中での滞留時間を調節して、個々の化合物のラムダマックス（UV）における比較できる吸光値を生じるナフトピラン化合物量を吸収させた。

パート B

パートAのフォトクロミック試験正方形を、光学ベンチ上でフォトクロミック応答速度に関して試験した。光学ベンチ上での試験の前に、フォトクロミック試験正方形を365ナノメートル紫外線に約15分間暴露して、フォトクロミック化合物を活性化し、次に、76℃の炉中に約15分間置いて、フォトクロミック化合物をブリーチした。次に、試験正方形を室温に冷まし、蛍光室内灯に少なくとも2時間暴露し、次に、75°F（23.9℃）に維持された光学ベンチ上での試験の前に、少なくとも2時間覆ったままに維持した。

光学ベンチは、150ワットキセノンアーク灯、タングステン灯、両灯の電源、両灯からの平行光線を維持するのに必要な集光レンズ、遠隔コントロールシャッター、アーク灯の冷却用放熱器として作用する硫酸銅浴、短波長輻射線を除去するSchott WG-320nmカットオフフィルター、無彩色濃度フィルター、試験され

るサンプルが挿入されるサンプルホルダー、明所視フィルター (photopic filter)、光検出器、ラジオメーターアセンブリ、帯記録紙レコーダー (strip chart recorder)、および試験の間に前記部材の配列を維持する手段、を有して成る。

ブリーチされた状態のフォトクロミック試験サンプルをサンプルホルダーに挿入し、透過率目盛を100%に調節し、キセノン灯からシャッターを開いて紫外線を供給してサンプルをブリーチ状態から活性化(暗色化)状態に変換し、サンプルの透過率を測定することによって、サンプルの光学濃度(ΔOD)の変化を求めた。タングステン灯からの光線を、サンプル表面に垂直の小角で、サンプルを通過して、ならびに明所視フィルター、光検出器およびラジオメーターアセンブリに、導くことによって、透過率を測定した。明所視フィルターは、検出器がヒトの眼の応答をまねるような波長を通過させ、ラジオメーターによって処理されるアウトプット信号を発生させる。光学濃度の変化が、式 $\Delta OD = \log(100/\%Ta)$ [式中、 $\%Ta$ は活性状態における%透過率であり、対数は底10に対する] によって計算された。

フォトクロミック化合物の紫外線への応答の感度を表す $\Delta OD/Min$ を、UV暴露の最初の5秒に関して測定し、次に分ベースで表した。UV暴露を20分間継続したことを除いては $\Delta OD/Min$ と同じ条件下で、飽和光学濃度(OD)を求めた。ラムダマックス(λ_{max})は、試験正方形中のフォトクロミック化合物の活性化(着色)形態の最大吸収が起こる可視スペクトル中の波長である。ブリーチ速度($T_{1/2}$)は、活性化光源の除去後、試験正方形中のナフトピランの活性形態の吸光が、室温($75^{\circ}F$ 、 $23.9^{\circ}C$)において最も高い吸光の2分の1に達するまでの時間間隔を秒で表すものである。実施例の化合物に関する結果を表1に示す。

パートC

実施例化合物の主生成物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させた。得られる溶液の濃度は、1ミリリットル当たり約0.5ミリグラムであった。各溶液を、UV分光光度計で試験して、フォトクロミック化合物の吸収が起こ

る、可視スペクトルに最も近い紫外線範囲における波長を求めた。これらの結果を、表2においてラムダ (λ) マックス (UV) として示す。

ラムダマックス (Vis) は、試験正方形におけるフォトクロミック化合物の活性 (着色) 形態の最大吸収が起こる可視スペクトルにおける波長である。表2に示されているラムダマックス (Vis) 波長は、パートAのフォトクロミック試験正方形重合体を、パートBの光学ベンチ上で試験することによって求めた。

表2に示されるモル吸光率またはモル吸光係数 (ϵ) は、式 $\epsilon = A/bM$ により、リットル当たりのモルで表すフォトクロミック化合物溶液の濃度 (M) を掛けた分光光度計セルの通過長さ (path length) (b) で割った、UVの λ マックスにおけるジエチレングリコールジメチルエーテル溶液中のフォトクロミック化合物の吸光に等しい。モル吸光係数は、0.1 cm 石英セル中の選択された実施例化合物の 2×10^{-3} モル溶液に関して、UV分光光度計で測定した。

表1

化合物 実施例	感度 $\Delta OD/\text{分}$	ΔOD @ 飽和	ブリーチ速度 T 1/2 (秒)
1	1.13	0.89	207
2	1.20	0.79	119
3	0.89	0.77	265
4	0.67	0.74	401
5	0.78	0.73	362
6	0.72	0.64	237
7	0.66	0.64	264
8	0.57	0.61	313
9	0.73	0.65	206
比較例1	0.49	0.38	152

表1に示されるデータは、本発明の各被験化合物が、比較例 (CE) と比較して、飽和におけるより高い ΔOD 、即ち活性強度 (activated intensity)、および、より速い着色速度、即ち感度 ($\Delta OD/\text{分}$) を有することを示す。実施例

化合物は、許容されるブリーチ速度、即ち退色速度をも示す。

表 2

化合物	λマックス (nm)	モル	λマックス (nm)	λマックス (nm)
実施例	UV	吸光係数(ε)	Vis (小)	Vis (大)
1	361	—	436	562
2	359	9666	435	560
3	359	9186	438	570
4	360	—	443	575
5	359	10.165	438	570
6	360	—	439	572
7	359	9677	439	577
8	362	—	440	576
9	359	9471	439	575
比較例 1	347	6174	420	517

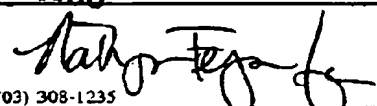
表 2 に示されるデータは、本発明の各被験化合物が、比較例 1 と比較して、UV および可視スペクトルにおける深色団シフトを示す、より高いλマックスUV および主ピークのλマックスVis、ならびにUV スペクトルにおけるより高いモル吸光率またはモル吸光係数 (ε) を有することを示している。

本発明を特定の態様の詳細に関して記載した。そのような詳細は、添付の請求の範囲に含まれているものを除いては、本発明の範囲を制限することを意図するものではない。

【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/14323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : G02B 5/23; C08K 5/15; C07D 311/78, 311/96, 405/04, 407/04. US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : Please See Extra Sheet. Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
A	US, A, 4,818,096 (HELLER ET AL) 04 April 1989, see entire document.	1-22																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>T</td> <td>later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>X*</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier document published on or after the international filing date</td> <td>Y*</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>&*</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	X*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	*E* earlier document published on or after the international filing date	Y*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	&*	document member of the same patent family	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
* Special categories of cited documents:	T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	X*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																		
E earlier document published on or after the international filing date	Y*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	&*	document member of the same patent family																		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means																				
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
Date of the actual completion of the international search 02 FEBRUARY 1996		Date of mailing of the international search report 13 FEB 1996																		
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer NICKY CHAN  Telephone No. (703) 308-1235																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US95/14323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

US CL :

252/586; 524/110, 104, 99, 87; 544/150, 148, 124; 546/270, 269, 197, 196, 194, 167; 548/526, 525, 518, 454;
549/382, 362, 337, 60, 58.

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched

Classification System: U.S.

252/586; 524/110, 104, 99, 87; 544/150, 148, 124; 546/270, 269, 197, 196, 194, 167; 548/526, 525, 518, 454;
549/382, 362, 337, 60, 58.

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 0 2 B	5/23	G 0 2 B	5/23
G 0 2 C	7/10	G 0 2 C	7/10
G 0 2 F	1/17	G 0 2 F	1/17
G 0 3 C	1/685	G 0 3 C	1/685
	1/73		1/73
	5 0 3		5 0 3

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, H U, JP, KR, MX, SG

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.